

410. O. Hinsberg: Ueber die Einwirkung von Phosphortri- und Pentachlorid auf *o*-Toluyldiamin.

(Eingeg. am 16. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. M. Freund.)

Als ich vor einigen Jahren¹⁾ über die Darstellung schwefel- und selenhaltiger Ringe durch Wechselwirkung von aromatischen *o*-Diaminen mit Schwefeldioxyd resp. Selendioxyd berichtete, sprach ich die Absicht aus, auch die Chloride und Oxyde anderer Metalloide mit den Diaminen in Reaction zu bringen, um so die Befähigung dieser Metalloide zur Ringbildung zu prüfen.

Die Untersuchung hat aus verschiedenen Gründen bisher Verzögerung erlitten; ich erlaube mir als erstes Resultat derselben über die Einwirkung der Phosphorchloride auf *o*-Toluyldiamin kurz zu berichten.

mp-Toluyldiamin und Phosphorpentachlorid.

20 g reines Toluyldiamin werden in ca. 200 ccm Benzol gelöst; zu der erkalteten Lösung, in welcher sich das Diamin zum Theil wieder in fein vertheilter Form abgeschieden hat, fügt man allmählich unter guter Abkühlung 9.5 g Phosphorpentachlorid.

Nachdem alles Chlorid eingetragen ist, wird die Reaction durch fleissiges Durchschütteln und Abkühlen vollendet; man erhält schliesslich eine farblose krystallinische Ausscheidung, welche der Benzol-lösung breiige Consistenz verleiht. Das als Lösungsmittel zugesetzte Benzol wird jetzt durch Absaugen möglichst entfernt; es enthält ausser kleinen Mengen von unverändertem Diamin keine organische Substanz. Der feste weisse Rückstand wird durch Ausbreiten auf Thontellern von den letzten Resten des Benzols befreit und nun in eine eiskalte verdünnte Lösung von Natriumcarbonat eingetragen. Hierbei geht salzsaures Toluyldiamin unter gleichzeitiger Umsetzung mit dem Natriumcarbonat in Lösung, während das phosphorhaltige Reaction-product ungelöst bleibt; man wäscht dasselbe mit verdünnter Sodaauslösung und dann mit Wasser gut aus und krystallisirt aus mässig verdünntem Alkohol um. Der so dargestellte Körper bildet farblose, feine Nadeln, welche den Schmelzpunkt ca. 200⁰ zeigen und die Zusammensetzung C₁₄H₁₇N₄OP haben.

Analyse: Ber. für C₁₄H₁₇N₄OP.

Procente: C 58.33, H 5.90, N 19.44, P 10.77.

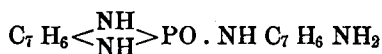
Gef. » » 57.75, » 6.45, » 19.3, » 10.37.

¹⁾ Diese Berichte 22, 862 und 2895.

²⁾ Die Substanz enthält auch nach öfterem Umkrystallisiren noch ganz geringe Mengen Chlor, welche die Analyse etwas beeinflussen, so dass keine sehr scharfen Zahlen erhalten werden.

Die Löslichkeit in Wasser und Aether ist sehr gering; Alkohol löst in der Wärme ziemlich leicht auf. Die Verbindung wird beim Erwärmen mit verdünnten Alkalien sowie durch Mineralsäuren in der Kälte unter Bildung von Phosphorsäure und von Diamidotoluol verseift. Mit Eisenchlorid giebt die alkoholische Lösung der Substanz eine grüne Färbung, welche nach einiger Zeit in Violetroth übergeht; erwärmt man diese blauröthliche Lösung, so tritt die rein rothe Färbung auf, welche beim Zusatz von Eisenchlorid zu einer Lösung eines aromatischen Orthodiamins entsteht. Offenbar wirkt die im Eisenchlorid enthaltene freie Salzsäure zunächst partiell verseifend auf die phosphorhaltige Verbindung; beim schwachen Erwärmen tritt dann vollständige Verseifung ein.

Diese leichte Verseifbarkeit macht es sehr wahrscheinlich, dass die Constitution der Verbindung durch die Formel:



ausgedrückt wird, d. h. sie ist als Analogon der Trianilidophosphorsäure aufzufassen.

Ein völlig einwurfsfreier Constitutionsbeweis ist jedoch bei der leichten Veränderlichkeit des Körpers kaum zu führen, so ist der Nachweis einer Amidogruppe bisher nicht gelungen, ein Umstand, welcher die etwas modificirte Formel $(C_7 H_6 [NH]_2)_2 P O H$ ebenfalls als möglich erscheinen lässt. Jedenfalls kann man als festgestellt betrachten, dass in der Verbindung ein aus P, N, C bestehender Ring vorhanden ist, welcher durch Alkalien und Säuren leicht gespalten wird.

Der Körper $C_{14} H_{17} N_4 O P$ ist sicher nicht das primäre Product der Reaction zwischen Toluylendiamin und Phosphorpentachlorid; man muss annehmen, dass dieselbe zunächst unter Bildung eines chlorhaltigen Productes $C_7 H_6 < \begin{array}{c} NH \\ NH \end{array} > P Cl_2 . NH C_7 H_6 NH_2$ verläuft; dieses letztere konnte jedoch nicht isolirt werden, da es von Wasser unter völliger Hydrolyse zersetzt wird und andere Trennungsmittel von dem gleichzeitig vorhandenen salzsauren Toluylendiamin nicht zu Gebote standen.

mp-Toluylendiamin und Phosphortrichlorid.

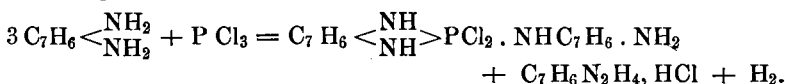
Das in Benzol fein vertheilte Toluylendiamin ($2\frac{1}{2}$ Mol.) wurde unter Eiskühlung allmählich mit Phosphortrichlorid (1 Mol.) versetzt. Nachdem alles Chlorid eingetragen ist, schüttelt man noch einige Zeit tüchtig um und trennt den abgeschiedenen Niederschlag von der Benzollösung. Die letztere hinterlässt nach dem Eindunsten nur sehr wenig organische Substanz; das Hauptproduct der Reaction befindet sich in dem von der Benzollösung getrennten krystallinischen Niederschlag.

Es hat sich als zweckmässig erwiesen, diesen behufs Isolirung eines einheitlichen Körpers — ähnlich wie beim Phosphorpentachlorid angegeben — mit einer abgekühlten Sodalösung zu behandeln. Hierbei geht das reichlich vorhandene Toluyldiaminchlorhydrat in Lösung, während phosphorhaltige Substanzen ungelöst zurückbleiben.

Beim Behandeln der letzteren mit warmem Alkohol geht der grösste Theil in Lösung; im Rückstand hinterbleibt nur eine kleine Menge einer gelbrothen amorphen Substanz, welche mit der Phosphorflamme verbrennt und offenbar im Wesentlichen aus amorphem Phosphor besteht. Der in Alkohol unlösliche Theil erwies sich zu meiner Ueberraschung identisch mit der Verbindung $C_7H_6 \left\langle \begin{smallmatrix} NH \\ NH \end{smallmatrix} \right\rangle P O \cdot N H$

$C_7H_6NH_2$, und zwar ist diese Verbindung neben den beiden eben erwähnten Körpern: Toluyldiaminchlorhydrat und amorpher Phosphor, sowie etwas Phosphorwasserstoff, der sich durch seinen Geruch bemerkbar macht, anscheinend das einzige fassbare Product der Reaction; es ist mir wenigstens nicht gelungen, andere gut charakterisirte Substanzen — es wurde zumal auf die Verbindung $C_7H_6N_2HP$ gefahndet — nachzuweisen.

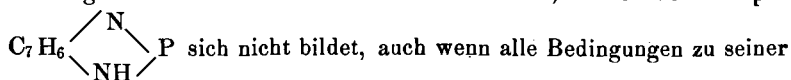
Das Schema des Reactionsverlaufs ist nach dem Vorliegenden etwa folgendes:



Der frei werdende Wasserstoff reducirt einen Theil des Trichlorids unter Bildung von Phosphorwasserstoffen und von amorphem Phosphor. Eigenthümlich ist, dass diese Umsetzung schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich geht, denn während der ganzen Operation wurde jede Erwärmung sorgfältig vermieden.

Ganz ebenso verläuft die Reaction übrigens, wenn man unter sonst gleichen Bedingungen bei erhöhter Temperatur — der Siedetemperatur des Benzols — arbeitet oder wenn man Phosphortrichlorid mit salzsaurem Toluyldiamin im geschlossenen Rohr auf 160—170° erhitzt; in allen Fällen wurde die reichliche Bildung eines Körpers beobachtet, welcher durch kalte Sodalösung in die Verbindung $C_{14}H_{17}N_4PO$ übergeht.

Das bemerkenswertheste Resultat der vorliegenden Untersuchung scheint mir die Thatsache zu sein, dass der Körper



Entstehung vorhanden sind; der phosphorhaltige Ring ist entweder gar nicht existenzfähig oder aber äusserst leicht veränderlich.

Genf. Universitätslaboratorium.